

551481

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 10 月 21 日 (21.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/089883 A1

(51) 国際特許分類: C07C 315/04, 317/22, B41M 5/30

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004719

(22) 国際出願日: 2004 年 3 月 31 日 (31.03.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-100352 2003 年 4 月 3 日 (03.04.2003) JP
特願2003-306348 2003 年 8 月 29 日 (29.08.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三光化学工業株式会社 (SANKO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1030023 東京都中央区日本橋本町三丁目 8-5 Tokyo (JP).

(71) 出願人 および

(72) 発明者: 柳田 祥三 (YANAGIDA, Shozo) [JP/JP]; 〒6660133 兵庫県川西市鶯台 2 丁目 10-13 Hyogo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 榎田 宏隆 (ENOKIDA, Hirotaka) [JP/JP]; 〒2530101 神奈川県高座郡寒川町倉見 2 156-2 プリムローズ B-102 号 Kanagawa (JP). 藤本 昌樹 (FUJIMOTO, Masaki) [JP/JP]; 〒3330811 埼玉県川口市戸塚 4 393-1 Saitama (JP). 中村 勝則 (NAKAMURA, Katsunori) [JP/JP]; 〒3540031 埼玉県富士見市勝瀬 1 4 1 1 シティヴェールふじみ野二番館 1301

Saitama (JP). 山本 哲士 (YAMAMOTO, Tetsushi) [JP/JP]; 〒5620031 大阪府箕面市小野原東 3-1-23-203 Osaka (JP). 和田 雄二 (WADA, Yuji) [JP/JP]; 〒5600005 大阪府豊中市西緑丘 2 丁目 2 番 6-643 Osaka (JP).

(74) 代理人: 佐伯 憲生 (SAEKI, Norio); 〒1030027 東京都中央区日本橋三丁目 15 番 2 号 高愛ビル 9 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING 3,3' -DIALLYL-4,4' -DIHYDROXYDIPHENYLSULFONE

(54) 発明の名称: 3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造法

(57) Abstract: A method for producing 3,3' -diallyl-4,4' -dihydroxydiphenylsulfone, which comprises subjecting 4,4' -diallyloxydiphenylsulfone to a rearrangement reaction under the irradiation with a microwave, preferably in a molten state, more preferably further in a substantially oxygen-free atmosphere and in the presence of at least one compound selected from the group consisting of an antioxidant, an organic base compound and a chelate compound. The method allows the production of the objective compound having a high purity with good efficiency in a short time in good yield.

(57) 要約: 本発明は、4, 4' -ジアリルオキシジフェニルスルホン、マイクロ波照射下に、好ましくは溶融状態で、転位反応を行うことを特徴とする、目的の 3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンを、短時間に効率よく、高収率、高純度で製造することができるもので、更に好ましくは、該反応を、実質的に酸素が存在しない雰囲気下で、酸化防止剤、有機塩基化合物及びキレート剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの化合物の存在下に行うことにより、上記目的をよりよく達成できるものである。

WO 2004/089883 A1

明 細 書

3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造法

技術分野

本発明は、感熱記録材料の顕色剤またはポリマー添加剤として有用な物質である3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法に関する。

背景技術

3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンは、感熱記録材料の顕色剤またはポリマー添加剤として有用な物質であり、4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンをクライゼン転位反応して3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを製造する方法が提案されている。例えば4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンをトリクロロベンゼン溶媒中216～219℃で10時間反応させて、mp139～144℃のものを収率93.3%で得ている（特許文献1）。また、含まれるアルカリ量を水酸化ナトリウム換算で50ppm以下にした4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを、パラフィン系溶媒中205～210℃で7時間反応させて、精製後のHPLC組成比（純度）で96.2%（特開2002-30064）又は97.1%（特開2002-30065）を得ている。これらの方法はいずれも長時間、例えば7～10時間、200℃以上の高温で反応させなければならないという欠点がある。また、収率も仕込み原料に対するモル比率で70%程度と低いものであった。

従ってより効率的（反応時間が短く、高収率）で、混入する副生成物が少ない高純度の3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法の開発が求められている。

発明の開示

本発明者らは、前記の課題を解決するために鋭意検討した結果、4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを、マイクロ波照射下に転位反応を行うことにより、3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを、従来7時間ないし10時間かかっていた反応を、数分～30分程度の短時間で、高収率で製造し得ることを見出した。

また、本発明者らは、更に検討の結果、副反応を抑制するため、好ましくは実質的に酸素が存在しない雰囲気下で、酸化防止剤、有機塩基化合物及びキレート剤からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物の存在下、好ましくは有機塩基化合物又は／及びキレート剤の少なくとも1つの存在下に、4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンの転位反応、特にマイクロ波照射による転位反応を行うことにより、反応時間を著しく短縮しうると共に、目的の3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを、高収率で、副生物も少なく製造し得ることを見出した。

即ち、本発明は

1. 4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを、マイクロ波照射下に転位反応を行うことを特徴とする3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、
2. 転位反応を、溶融状態で行う請求項1に記載の3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、
3. 転位反応を、230～300℃で行なうことを特徴とする請求の範囲第2項に記載の3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、
4. 転位反応を、実質的に酸素が存在しない雰囲気下で行う請求項1または2に記載の3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、
5. 転位反応を、塩基性物質の存在下に行なうことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、

6. 転位反応を、酸化防止剤の存在下に行なうことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、

7. 酸化防止剤がアスコルビン酸であることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、

8. 転位反応を、キレート剤の存在下で行うことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造法、

9. キレート剤がエチレンジアミン四酢酸又は窒素原子含有芳香環を含む縮合環キレート剤であることを特徴とする請求の範囲第8項に記載の3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、

10. 縮合環キレート剤がフェナントロリンであることを特徴とする請求の範囲第9項に記載の3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、

11. マイクロ波照射下に230～300℃で、塩基性物質又はキレート剤の存在下で4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンの転位反応を行うことを特徴とする3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、

に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを、マイクロ波照射下に転位反応を行うことにより実施される。

本発明の原料となる4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンは、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンとアリルクロリドやアリルブロミドを有機溶媒中、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物などのアルカリの存在下に反応させることにより製造される（特開昭60-169456）。原料の4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン中に含有されるアルカリ

は、本発明における転位反応の際に、3, 3'-ジアリル-4, 2'-ジヒドロキシジフェニルスルホンや5-(3-アリル-4-ヒドロキシ)フェニルスルホニル-1-オキサ-2-メチルインダンなどの副生物の生成を促進する可能性がある。これらの副生物は除去が困難であり、感熱記録材料の顕色剤に使用した場合に地肌カブリ等の品質低下の原因となるために、4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン中に含有されるアルカリ量が、100ppm以下の4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを用いるのが好ましい。

本発明においては、副反応や重合反応を抑制するために、反応を窒素、アルゴン等不活性ガスの雰囲気下で実質的に酸素のない状態で行うのが好ましい。

キレート剤と酸化防止剤の組み合わせとしては、1, 10-フェナントリン類またはEDTAとアスコルビン酸の併用が好ましい。

本発明に用いられるマイクロ波は、通常300MHz～30GHzの周波数を有する電磁波であり、いずれを用いても良い。工業用マイクロ波照射機は2450MHzまたは918MHzが使用されているので、通常はそれを使用すればよい。照射時間は仕込量、マイクロ波照射装置のワット数などによって異なるので一概に言えないが、反応温度に達してから通常100～10kWで1～60分である。反応のコントロールのし易さなどから5～30分程度で反応が終了するようにするのが好ましい。反応温度は150～350℃、好ましくは230～300℃、より好ましくは240～290℃の範囲で電磁波の断続的照射(on-off)等により制御する。本発明に用いられるマイクロ波照射実験装置は、例えばマイルストーン社、CEM社、マイクロ電子(株)社等によって製作・販売されている。

本発明において、転位反応は、無溶媒または溶媒の存在下のいずれでもおこなうことができる。溶媒を用いる場合は、不活性で高沸点の溶媒が好ましい。例えばN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリジノン、ジメチルスルホキシドのような極性溶媒、o-ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンのようなクロロベンゼン類、高沸点の脂肪族炭化水素などを用いることができる。溶媒を用いる場合、通常原料の4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを溶媒に溶解または分散して使用する。

この場合の反応温度は通常190～220℃程度である。また原料を湿らせる程度の少量の溶媒、例えば4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンの数分の1以下、例えば3分の1以下、好ましくは4分の1以下、より好ましくは5ぶんの1以下を使用してもよい。

無溶媒もしくは原料を湿らせる程度の少量の溶媒を用いたときは、原料を予め熔融状態とし、その状態でマイクロウェーブを照射して、転移反応を行うのが好ましい。そのようにした場合、副生成物の生成を少なく押さえたまま、より反応時間を短縮できる。原料を予め熔融状態にするには原料にマイクロウェーブを照射して熔融状態としてもよいし、またはその他の方法、例えば従来の電熱ヒーターまたは熱媒体を用いるヒーターで加熱して熔融状態としてもよい。

本発明においては、設備の仕込効率が良いことおよび溶媒回収が不要なことから、無溶媒で転移反応を行うのが好ましい。

本発明においては、副反応や重合反応を抑制するために、反応を窒素、アルゴン等不活性ガスの雰囲気下で実質的に酸素のない状態で行うことが好ましい。また副生物を抑制するため、反応を、酸化防止剤、有機塩基化合物及びキレート剤からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物の存在下に行うのが好ましい。また、(1)酸化防止剤と、(2)有機塩基化合物又は／及びキレート剤の少なくとも1つとの共存下に行うのも好ましい態様の一つである。

酸化防止剤としては例えばアスコルビン酸、トコフェロール類、メトキシヒドロキノン、ブチルヒドロキノンなどが挙げられ、アスコルビン酸がより好ましい。また、これらは本発明の効果を無にしないかぎり塩であってもよい。

酸化防止剤の添加量は4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに対して1質量%（以下特に断らない限り質量%）以下で充分であり、通常0.01%～0.5%程度である。

有機塩基化合物としては例えば、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、ジメチルアミノピリジンなどのN, N-ジ低級アルキル芳香族アミン類、ヘキサメチレンテトラミン、キヌクリジン、キノリン、イソキノリン、キナルジン、キノキサリンなどの含窒素環状化合物などが挙げられる。なお低級アルキル基としては炭素数1ないし6、好ましくは1ないし3のアルキル基

が好ましい。芳香族アミン類における芳香環としては5ないし6員環、好ましくは6員環の芳香環が挙げられる。含窒素環状化合物としては炭素数5～15程度、より好ましくは6乃至12程度の含窒素環状化合物（窒素原子数は1ないし4個で、環を形成する全原子の半分以上が好ましい）が好ましい。これらの中でN，N-ジ低級アルキル芳香族アミン類が好ましい。

本発明で使用するキレート剤としては、窒素原子含有ヘテロ環キレート剤や脂肪族ポリアミノポリ酢酸等が挙げられる。窒素原子含有ヘテロ環としては、例えばピリジン環、縮合ピリジン環などが挙げられる。窒素原子含有ヘテロ環キレート剤としては、例えば、該ピリジン環または縮合ピリジン環を1～3、好ましくは2個含み、炭素数が8～18、好ましくは炭素数9～12からなる芳香族ヘテロ環化合物が好ましく、該化合物はヒドロキシ基、フェニル基などの置換基を有してもよい。例えば1，10-フェナントロリン、4，7-ジフェニル-1，10-フェナントロリン、2，9-ジメチル-1，10-フェナントロリンの如き1，10-フェナントロリン類、8-キノリノール（オキシシン）、2，2'-ビキノリン、2，2'-ビピリジル、2，2'，2''-テルピリジン、1，8-ナフチリジン類等があげられる。脂肪族ポリアミノポリ酢酸としては炭素数2～5、好ましくは炭素数2～3の脂肪族炭化水素に2～3個、好ましくは2個のアミノ基を有し、該アミノ基の水素がすべて酢酸により置換されている化合物、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸（EDTA）、プロピレンジアミンテトラ酢酸（PDT）などが挙げられる。好ましい窒素原子含有ヘテロ環キレート剤としては1，10-フェナントロリン類が挙げられ、1，10-フェナントロリンが最も好ましい。脂肪族ポリアミノポリ酢酸としてはEDTAが好ましい。キレート剤の添加量は4，4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに対して1質量%（以下特に断らない限り質量%）以下で充分であり、通常0.01%～0.5%程度である。

キレート剤と酸化防止剤の組み合わせとしては、キレート剤、好ましくは1，10-フェナントロリン類またはEDTAと酸化防止剤であるアスコルピン酸の併用が好ましい。

これらの副反応抑制剤の添加量は4，4'-ジアリルオキシジフェニルスルホ

ンに対して1質量%（以下特に断りのない限り質量%）以下で充分であり、通常0.01%～0.5%程度である。

反応は4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを一度に反応器に仕込んでからマイクロ波を照射する回分式でも、マイクロ波を照射している反応器に4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを連続的または小分割して供給する半回分式、マイクロ波を照射している反応器に4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを連続的に供給しながら、生成物を連続的に排出する流通式でも実施できる。

反応生成物は高速液体クロマトグラフィで確認することができる。反応終了後、得られた反応生成物中の3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含量は85%以上、好ましくは90%以上である。これを常法例えばアルカリ水溶液に溶解した後、酸析するか、または有機溶媒中に加熱溶解後、冷却して結晶を析出させ、濾過により単離するか、または両者（酸析と有機溶媒からの再結晶）を組み合わせる等の方法により精製することができる。このようにして得られた精製3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの純度は、通常97%以上（高速液体クロマトグラフィにおける面積%：以下同じ）であり、収率は80%以上（仕込み量に対するモル%：以下同じ）である。

実施例

本発明を実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこの実施例によって限定されるものではない。

実施例 1

温度センサー、マグネチック攪拌子を備えた石英フラスコに、4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン10.00gとN, N-ジメチルアニリン0.01gを仕込み、窒素置換した。窒素流入下で2450MHzのマイクロ波を100Wで照射して、160℃で熔融後、照射のon-offにより反応温度を280℃に保持して5分間反応した。得られた反応生成物の高速液体クロマトグラフィ分析値（高速液体クロマトグラフィにおける面積%：以下同じ）は、

3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン（以下、ジ転位体と略す）89.5%、3-アリル-4-ヒドロキシ-4' -アリルオキシジフェニルスルホン（以下、モノ転位体と略す）1.4%、5-（3-アリル-4-ヒドロキシ）フェニルスルホニル1-オキサ-2-メチルインダン（以下、インダン体と略す）1.1%、3-アリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン（以下、モノアリル体と略す）1.5%、異性体0.8%、2量体1.8%であった。

この反応生成物を10重量%水酸化ナトリウム水溶液に溶解後、少量の活性炭を加えて加熱攪拌して脱色処理し、活性炭を濾別した濾液に塩酸を加えて中和、結晶を析出させることにより、純度96%~98%の精製3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンを80%~90%（質量%：以下同じ）の収率で得ることができる。

実施例2

温度センサー、マグネチック攪拌子を備えた石英フラスコに、4, 4' -ジアリルオキシジフェニルスルホン10.00gとN, N-ジメチルアニリン0.01gを仕込み、窒素置換した。窒素流入下で2450MHzのマイクロ波を100Wで照射し、160℃で熔融後、照射のon-offにより反応温度を255℃に保持して20分反応した。得られた反応生成物の高速液体クロマトグラフィ分析値は、ジ転位体91.1%、モノ転位体1.6%、インダン体1.0%、モノアリル体1.1%、異性体0.6%、2量体1.4%であった。

この反応生成物を実施例1に記載の方法により精製することにより、純度96%~98%の精製3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンを80%~90%の収率で得ることができる。

実施例3

温度センサー、マグネチック攪拌子を備えた石英フラスコに、4, 4' -ジアリルオキシジフェニルスルホン10.00gを仕込み、窒素置換した。窒素流入下で2450MHzのマイクロ波を100Wで照射し、160℃で熔融後、照射のon-offにより反応温度を280℃に保持して5分反応した。得られた反応生成物の高速液体クロマトグラフィ分析値は、ジ転位体87.4%、

モノ転位体 1.9%、インダン体 1.7%、モノアリル体 2.6%、異性体 1.7%、2量体 1.9%であった。この反応生成物を実施例 1 に記載の方法により精製することにより、純度 96%~98%の精製 3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン を 80%~90%の収率で得ることができる。

実施例 4

温度センサー、マグネチック攪拌子を備えた石英フラスコに、4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン 10.00 g と 1,10-フェナントロリン 10 mg を仕込み、窒素置換した。窒素流入下で 2,450 MHz のマイクロ波を 100 W で照射して、160℃で熔融後、280℃に昇温し照射のオン・オフ (on-off) により反応温度を 280℃に保持して 5 分間反応した。得られた反応生成物の高速液体クロマトグラフィ分析値は、ジ転位体 90.5%、モノ転位体 1.5%、インダン体 1.5%、モノアリル体 1.5%、不明成分 0.8%、2量体 1.6%であった。この反応生成物を 10 質量%水酸化ナトリウム水溶液に溶解後、少量の活性炭を加えて加熱攪拌して脱色処理した。次いで活性炭を濾別し、得られた濾液に 20%硫酸を加えて中和し、結晶を析出させた。精製 3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンは 8.45 g (収率 84.5%) であった。液体クロマトグラフィ分析によるジ転位体含量は、97.0%であった。

実施例 5

温度センサー、マグネチック攪拌子を備えたパイレックスフラスコに、4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン 10.00 g と 1,10-フェナントロリン 5 mg と アスコルビン酸 5 mg を仕込み、窒素置換した。窒素流入下で電気ヒーターにより加熱して、160℃で熔融後、2,450 MHz のマイクロ波を 100 W で照射して 260℃に昇温し、照射のオン・オフ (on-off) により反応温度を 260℃に保持して 16 分間反応した。得られた反応生成物の高速液体クロマトグラフィ分析値は、ジ転位体 93.6%、モノ転位体 1.3%、インダン体 1.2%、モノアリル体 0.3%、不明成分 0.6%、2量体 1.2%であった。この反応生成物を実施例 1 と同様な方法により精製

して、精製 3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン は 8.70 g (収率 87.0%)。高速液体クロマトグラフィ分析値は、ジ転位体 97.5%であった。

実施例 7

温度センサー、マグネチック攪拌子を備えたパイレックスフラスコに、4, 4' -ジアリルオキシジフェニルスルホン 10.00 g と EDTA 5 mg と アスコルビン酸 5 mg を仕込み、窒素置換した。窒素流入下で 2,450 MHz のマイクロ波を 100 W で照射し、260℃に昇温し、照射のオン-オフ (on-off) により反応温度を 260℃に保持して 16 分反応した。得られた反応生成物の高速液体クロマトグラフィ分析値は、ジ転位体 91.8%、モノ転位体 1.1%、インダン体 1.2%、モノアリル体 0.4%、不明成分 0.8%、2量体 1.9%であった。この反応生成物を実施例 1 と同様な方法により精製して、精製 3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン は 8.50 g (収率 85.0%)。高速液体クロマトグラフィ分析値は、ジ転位体 97.2%であった。

実施例 8

温度センサー、攪拌機、コンデンサーを備えた 100 ml フラスコに、トリクロルベンゼン 20 g、4, 4' -ジアリルオキシジフェニルスルホン 10.00 g、o-フェナントロリン 10 mg と アスコルビン酸 10 mg を仕込み、窒素置換した。窒素流入下でオイルバスにより加熱して、210℃で 7 時間反応した。得られた反応生成物の高速液体クロマトグラフィ分析値は、ジ転位体 95.3%、モノ転位体 2.2%、インダン体 0.7%、モノアリル体 0.1%、不明成分 0.1%、2量体 0.5%であった。反応生成物のトリクロルベンゼン溶液を、加熱下で 10 重量%水酸化ナトリウム水溶液により抽出した。抽出液に少量の活性炭を加えて攪拌して脱色処理し、活性炭を濾別した濾液に 20%硫酸を加えて中和、結晶析出させた。精製 3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン は 8.80 g (収率 88.0%)。高速液体クロマトグラフィ分析値は、ジ転位体 97.0%であった。

産業上の利用可能性

従来 7 時間ないし 10 時間かかっていた 4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンから 3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンへの転移反応を、数分ないし 30 分程度の時間で行うことができ、かつ副生物を抑制でき、目的物の収率も高収率で、更に無溶媒でも反応ができることから、経済的に非常に有利である。

請 求 の 範 囲

1. 4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを、マイクロ波照射下に転位反応を行うことを特徴とする3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。
2. 転位反応を、溶融状態で行う請求項1に記載の3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。
3. 転位反応を、230～300℃で行なうことを特徴とする請求の範囲第2項に記載の3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。
4. 転位反応を、実質的に酸素が存在しない雰囲気下で行う請求の範囲第1項または第2項に記載の3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。
5. 転位反応を、塩基性物質の存在下に行なうことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。
6. 転位反応を、酸化防止剤の存在下に行なうことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。
7. 酸化防止剤がアスコルビン酸の存在下に行なうことを特徴とする請求の範囲第6項に記載の3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。
8. 転位反応を、キレート剤の存在下で行うことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造法。
9. キレート剤がエチレンジアミン四酢酸又は窒素原子含有芳香環を含む縮合環キレート剤であることを特徴とする請求の範囲第8項に記載の3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。
10. 縮合環キレート剤がフェナントロリンであることを特徴とする請求の範囲第9項に記載の3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルス

ルホンの製造方法。

11. マイクロ波照射下に230～300℃で、塩基性物質又はキレート剤の存在下で4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンの転位反応を行うことを特徴とする3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004719

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C315/04, 317/22, B41M5/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C315/04, 317/22, B41M5/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-114757 A (Nicca Chemical Co., Ltd.), 16 April, 2002 (16.04.02), (Family: none)	1-11
A	JP 2001-516349 A (Rodia Chimie), 25 September, 2001 (25.09.01), & WO 98/40339 A1 & EP 1019351 A1 & US 6348631 B1	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 May, 2004 (11.05.04)

Date of mailing of the international search report
25 May, 2004 (25.05.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/004719

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C07C315/04, 317/22, B41M5/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C07C315/04, 317/22, B41M5/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-114757 A (日華化学株式会社) 2002. 04. 16 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2001-516349 A (ロディア・シミ) 2001. 09. 25 & WO 98/40339 A1 & EP 1019351 A1 & US 6348631 B1	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 05. 2004

国際調査報告の発送日

25. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
本堂裕司

4H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443